

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOTECNOLOGIA

**QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE CONVERSÃO DE FIBRAS
EM AÇÚCARES REDUTORES DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR HIDROLISADOS COM CATALISADORES ÁCIDOS**
ÁREA: Gestão de Resíduos Agroindustriais

Aluna: Laís Regina Gehlen
Orientadora: Prof. MSc. Eliane Hermes

PALOTINA-PR
Agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOTECNOLOGIA

**QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE CONVERSÃO DE FIBRAS
EM AÇÚCARES REDUTORES DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR HIDROLISADOS COM CATALISADORES ÁCIDOS**

Aluna: Laís Regina Gehlen
Orientadora: Prof. MSc. Eliane Hermes

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito
parcial para a conclusão do
CURSO DE GRADUAÇÃO DE
TECNOLOGIA EM
BIOTECNOLOGIA

PALOTINA-PR
Agosto de 2013



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE PALOTINA
CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOTECNOLOGIA**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Universidade Federal do Paraná
Setor Palotina
Curso de Tecnologia em Biotecnologia

Trabalho de Conclusão de Curso
Área de Estágio: Gestão de Resíduos Agroindustriais
Acadêmica: Laís Regina Gehlen
Orientador do Estágio: Prof. MSc. Eliane Hermes

O presente TCC foi apresentado e aprovado pela seguinte banca examinadora:

Profª Drª Dilecmara Cristina Zenatti

Profª Drª Ivonete Rossi Bautitz

Profª MSc. Eliane Hermes
Orientadora

Palotina, PR, 08 de Agosto de 2013.

*“A cada dia que vivo, mais me
convenço de que o desperdício da
vida está no amor que não
damos, nas forças que não
usamos, na prudência egoísta
que nada arrisca.”*

Carlos Drummond de Andrade

Aos meus pais, Lucia e Ignacio, que me proporcionaram a oportunidade de estudar e chegar até aqui, abrindo mão de seus sonhos para realizar os meus.

Ao meu irmão Anderson, que me auxiliou nos momentos que eram necessários conhecimentos acadêmicos.

Ao meu namorado, Marcos. Companheiro para todos os momentos, que me ensinou a ver sempre o lado positivo dos acontecimentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

À minha família por todo apoio durante a minha graduação, os quais nunca me deixaram sozinha, sempre demonstrando amor e paciência nos momentos difíceis.

À minha sogra, Noemia (*in memoriam*), que me ensinou que nos momentos de dificuldade, nunca deve se perder a esperança e a fé. Sempre me encorajou a continuar sem qualquer tipo de pessimismo e torceu por mim em todos os momentos.

Agradeço à minha orientadora, Eliane Hermes, pela acolhida e confiança, aceitando me orientar, assim como por todo o seu esforço.

À professora Dilcemara Cristina Zenatti, por todo o seu empenho em tornar possível a concretização deste trabalho ao longo do meu estágio, a qual cedeu a mim parte de outro trabalho de conclusão de curso.

Aos colegas Carlos e André, que dedicaram horas e dias me auxiliando no laboratório.

Da mesma forma estendo meus agradecimentos aos meus amigos, Jussara B., Maik, Jaina, Jussara L., Fernando, que sempre estiveram à disposição para me ajudar, mas principalmente pela amizade essencial.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CANA-DE-AÇÚCAR	3
2.2 BAGAÇO DE CANA	5
2.2.1 Bagaço de cana e a co-geração	6
2.2.2 Outras formas de utilização do bagaço	7
2.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS	7
2.4 HIDRÓLISE	9
2.5 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	10
3. OBJETIVOS	12
3.1 OBJETIVO GERAL	12
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4. MATERIAL E MÉTODOS	13
4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO SUBSTRATO	13
4.1.1 Parâmetros Avaliados	13
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	13
4.2.1 Condução das hidrólises	16
4.2.2 Parâmetros quantificados	18
4.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO SUBSTRATO	20
5.2 HIDRÓLISE 1 (Ácido Sulfúrico)	21
5.2.1 Conversão de Açúcares	24
5.3 HIDRÓLISE 2 (Ácido Clorídrico)	28
5.3.1 Conversão de Açúcares	33
6. CONCLUSÃO	36
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição média da cana-de-açúcar	3
TABELA 2 - Principais constituintes da cana-de-açúcar em termos de sólidos solúveis	4
TABELA 3 - Metodologias e equipamentos utilizados na determinação dos parâmetros analisados	14
TABELA 4 – Delineamento experimental em -1, 0 e +1.....	15
TABELA 5 – Planejamento experimental do ensaio da hidrólise 1 (H ₂ SO ₄)	15
TABELA 6 – Planejamento experimental do ensaio das hidrólises para HCl	16
TABELA 7 – Caracterização inicial do bagaço de cana.....	20
TABELA 8 – Valores para % FDN e eficiência de conversão dos açúcares redutores para a hidrólise com H ₂ SO ₄	21
TABELA 9 – Valores para % FDN e eficiência de conversão dos açúcares redutores para hidrólise com HCl	29

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Bagaço da cana-de-açúcar	13
FIGURA 2 – Material hidrolisado e filtrado	17
FIGURA 3 – Resíduo sólido hidrolisado	17
FIGURA 4 – Amostras com reagente FDN	18
FIGURA 5 – Amostras para quantificação de açúcares redutores após a adição de SN-1 (A) e amostras para quantificação de açúcares redutores após adição de SN-2 (B)	19
FIGURA 6 – Diagrama de Pareto para a variável FDN na hidrólise com H_2SO_4	22
FIGURA 7 – Superfície de resposta da influência da temperatura na % FDN para tempo x temperatura	23
FIGURA 8 - Superfície de resposta da influência da temperatura na % FDN para concentração x temperatura	23
FIGURA 9 – Diagrama de Pareto para a variável conversão de açúcares na hidrólise com H_2SO_4	25
FIGURA 10 – Superfície de resposta em relação à porcentagem de conversão de FDN em açúcares em relação ao tempo e temperatura	26
FIGURA 11 – Curva de nível da porcentagem de conversão em relação ao tempo e temperatura	26
FIGURA 12 – Superfície de resposta da conversão em relação da temperatura com concentração do ácido	27
FIGURA 13 – Curva de nível da conversão em relação da temperatura com concentração do ácido	28
FIGURA 14 – Diagrama de Pareto para a variável FDN na hidrólise com HCl	30
FIGURA 15 – Superfície de resposta para a interação tempo e temperatura	31
FIGURA 16 – Curva de nível para a interação tempo e temperatura	31
FIGURA 17 – Superfície de resposta para a interação tempo e concentração de ácido clorídrico	32
FIGURA 18 - Curva de nível para a interação tempo e concentração de ácido clorídrico	32
FIGURA 19 – Diagrama de Pareto para a conversão em açúcares redutores da hidrólise com HCl	33

FIGURA 20 - Superfície de resposta para a interação entre as variáveis temperatura e concentração de ácido	34
FIGURA 21 – Curva de nível para a interação entre as variáveis temperatura e concentração de ácido	35

1. INTRODUÇÃO

A biotecnologia é uma área interdisciplinar, reunindo química, biologia, engenharia e microbiologia. Um dos seus focos é a utilização de resíduos industriais como fonte de energia, visando à redução de custos.

Desta forma, a indústria química está passando por uma completa reestruturação, recorrendo ao uso de recursos renováveis como matéria-prima básica e à Biotecnologia para realização de transformações químicas.

Considerando-se as classes de combustíveis utilizados no Brasil – biomassa, fóssil e outros, a biomassa, na geração termelétrica, representa 26,9 % da potência gerada, considerando-se os empreendimentos já em operação (ELETROBRÁS, 1981).

Em termos de composição química, os constituintes do bagaço de cana-de-açúcar se assemelham aos da própria cana-de-açúcar, porém em percentuais distintos: quantidades bem menos significativas de sólidos solúveis, e conseqüentemente teores de açúcar bastante reduzidos, sendo de 13% de fibras, 0,6% de açúcares e outras substâncias e 0,6% de cinzas (BNDES, 2008).

O bagaço é valorizado principalmente como combustível, além de constituir uma fonte de celulose para as indústrias de papel e papelão. Possui efetivo valor comercial, graças à sua capacidade energética. Ele também pode ser tratado para melhorar sua digestibilidade e incorporar fontes de nitrogênio para seu uso na alimentação bovina.

Através da observação de fenômenos naturais, o ser humano conscientizou-se da possibilidade de produzir gás combustível de maneira mais controlada, a partir de biomassa (BRITO, 2011).

A biomassa é uma fonte de energia renovável abundante oriundo de matéria orgânica que pode ser usada para a produção de energia, como os biocombustíveis, o biogás e energias mecânica e/ou térmica. Os três principais constituintes da biomassa lignocelulósica são a celulose, hemicelulose e lignina, variando as quantidades de acordo com o material em questão (GURGEL, 2010).

Sendo assim, outra forma de produção de energia, é através da biodigestão anaeróbia, que envolve processos metabólicos complexos que ocorrem em etapas sequenciais e dependem da atividade de microrganismos, assim como também da

temperatura, tempo, composição da biomassa e tamanho das partículas, pH e concentrações.

A digestão anaeróbia consiste em um processo biológico em que na ausência de oxigênio atmosférico, as bactérias facultativas ou estritamente anaeróbias degradam compostos orgânicos complexos, que sofrem uma série de processos oxidativos em sequência e são convertidos em metano, dióxido de carbono e outros subprodutos. Na digestão ocorrem as etapas de hidrólise e fermentação, acidogênese, acetogênese e metanogênese. No desencadeamento dessas etapas, há uma estreita cooperação entre os diferentes grupos de microrganismos para que o processo ocorra (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Inicialmente, na etapa da hidrólise, compostos orgânicos complexos são convertidos em compostos mais simples. Este processo de conversão se inicia com a transformação da matéria orgânica particulada mais complexa em materiais dissolvidos, por meio da ação de exoenzimas específicas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas.

Atualmente o tratamento da biomassa é realizado pela hidrólise ácida ou enzimática, tecnologias ainda em fase de aperfeiçoamento, sendo a hidrólise ácida a de maior destaque (FILHO, 2011).

A hidrólise ácida consiste na adição de ácidos diluídos ou mais concentrados, e visam à solubilização das hemiceluloses, tornando a celulose mais acessível à digestão.

Os compostos complexos apresentam em sua composição básica alguns componentes como, celulose, hemicelulose e lignina os quais consistem de vários carboidratos polimerizados. Estas fibras estão presentes em maiores quantidades nos materiais lignocelulósicos, como o bagaço de cana-de-açúcar.

Durante a hidrólise ocorre a conversão das fibras em açúcares redutores. Os carboidratos são os macronutrientes mais abundantes. Eles são classificados em mono, oligo e polissacarídeos. Os monossacarídeos são açúcares simples não hidrolisáveis, ou seja, os açúcares redutores (SILVA et al., 2003), porém, a obtenção desses açúcares requer a aplicação de técnicas que permitam a sua extração seletiva, como neste caso, a hidrólise ácida. Posteriormente à conversão das fibras em açúcares redutores, estes são recuperados para fermentação e posterior continuidade no processo de produção de biogás.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma gramínea, cujo potencial, variado e complexo, ainda pode ser muito explorado. Tem origem asiática e pertence a uma das mais importantes e maiores famílias de angiospermas (SANTOS, 2012). As espécies de cana existentes, sendo um total de cinco, possuem diferentes características quanto à sua composição, desenvolvimento, exigência de solo, dentre outros, o que confere vantagens e desvantagens particulares.

Visando um aprimoramento das características mais vantajosas das espécies, estudos envolvendo melhoramento genético resultaram no estabelecimento e desenvolvimento de inúmeras “variedades” de cana-de-açúcar, reconhecidas internacionalmente, e que se constituem na mistura genética de espécies diferentes.

Atualmente, segundo Cardoso (2006), todas as variedades de cana, cultivadas em todo o mundo para fins industriais são híbridas, envolvendo duas ou mais espécies distintas. Por este motivo, nos dias atuais, o nome científico da cana é *Saccharum spp.*

A composição química da cana-de-açúcar é constituída basicamente por água (umidade), fibras e sólidos solúveis. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, a sua composição média e os seus principais constituintes.

TABELA 1 – Composição média da cana-de-açúcar

Constituinte	Teor (%)
Água	65 - 75
Fibras	8 -14
Sólidos solúveis	12 - 23
Açúcares	11 - 18

Fonte: COPERSUCAR, (2010).

TABELA 2 - Principais constituintes da cana-de-açúcar em termos de sólidos solúveis

Constituinte	Sólidos Solúveis (%)
-Açúcares	75 – 93
Sacarose	70 – 91
Glicose	2 – 4
Frutose	2 - 4
-Sais	3 – 5
Sais de ácidos inorgânicos	1,5 – 4,5
Sais de ácidos orgânicos	1 - 3
Proteínas	0,5 – 0,6
Amido	0,001 – 0,05
Gomas	0,3 – 0,6
Ceras e Graxas	0,05 – 0,15
Corantes	3 - 5

Fonte: COPERSUCAR, (2010).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido da Índia, China, Tailândia e Paquistão. No Brasil, a cana-de-açúcar utilizada, principalmente na produção de etanol e açúcar, é uma das culturas agrícolas mais importantes, gerando diversos recursos e empregos diretos, e contribuindo, dessa forma, para o desenvolvimento com melhores fontes de renda (SANTOS, 2012).

Conforme abordado por Paoliello (2006), a partir de meados da década de 1970, o sistema agroindustrial da cana-de-açúcar passou por transformações significativas, quando deixou de ser exclusivamente voltado para o setor de alimentos, e passou a ser destinada também ao setor energético, através do Proálcool. O Brasil, nos últimos anos, vem passando por um crescente desenvolvimento na agroindústria de cana-de-açúcar, principalmente, por visar à produção de etanol.

Atualmente, a produtividade média por hectare de cana-de-açúcar passa dos seis mil litros, e quando visualizados os valores do aproveitamento do bagaço da cana para a produção de etanol de segunda geração, a produção total passa de nove mil litros. Em média, a produtividade anual de cana-de-açúcar está entre 50 t/ha e 100 t/ha, ficando a média brasileira em torno de 70 t/ha plantado (BNDES, 2008).

A cana pode ter várias destinações, como para a produção de açúcar, onde é prensada, submetida a uma etapa de sulfitação, seguida de clarificação e, por fim, cristalização, onde é obtido o produto para ser comercializado. Diversos tipos de açúcares podem ser fabricados, e posteriormente, é gerado o melaço, um xarope altamente viscoso que contém sacarose e açúcares invertidos (glicose e frutose) (SANTOS, 2012).

Para a produção de etanol, após o corte, a cana é transportada rapidamente para a usina, para evitar perdas de sacarose.

2.2 BAGAÇO DE CANA

Além do etanol e açúcar, principais produtos da indústria da cana-de-açúcar, são produzidos, de forma crescente, outros produtos de uso final de matérias-primas intermediárias, que ampliam o significado econômico permitindo, agregar valor ao processo como um todo.

O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo lignocelulósico e um dos subprodutos da indústria da cana, sendo gerado a partir da extração do caldo.

Sua composição, teoricamente, é de cerca de 13,0% de fibras, 0,6% de açúcares e outras substâncias solúveis no caldo e 0,6% de cinzas; comparando ao total de 100%, os valores seriam de 91,5%, 4,2% e, 4,2%, respectivamente. Os teores de cinzas são variáveis, de acordo com todo o processamento da cana, desde a colheita (BNDES, 2008).

Este resíduo é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que compõem cerca de 28% do peso da cana. A hemicelulose e a celulose apresentam-se como uma das principais frações estruturais do bagaço de cana, representando uma fonte potencial de açúcares (como xilose e glicose); porém, a obtenção desses açúcares requer a aplicação de técnicas que permitam a sua extração seletiva (SANTOS, 2012).

Considerando-se ainda a composição do bagaço de cana em termos de elementos químicos, Silva *et al.* (2007) também apresenta dados médios característicos: carbono (39,7 a 49%), oxigênio (40 a 46%), hidrogênio (5,5 a 7,4%) e nitrogênio.

Acompanhando o aumento crescente da produção de álcool, as usinas têm se preocupado com o reaproveitamento dos efluentes e resíduos sólidos, também gerados

de maneira crescente. É importante mencionar que, além da grande quantidade gerada, grande parte destes resíduos possui um reconhecido valor energético, o que torna o seu aproveitamento bastante proveitoso por parte das usinas (BRITO, 2011).

Em termos de quantidade gerada, segundo Silva *et al.* (2007), o bagaço de cana-de-açúcar constitui-se no resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil, sendo estimado em 280 kg / tonelada de cana moída, considerando-se a produção de açúcar e etanol no ano base de 1996; bem como da estimativa de 250 a 260 kg / tonelada de cana mencionada por Paoliello (2006).

De acordo com Paoliello (2006), as usinas sucroalcooleiras brasileiras têm utilizado o bagaço da cana como fonte de energia elétrica a partir da co-geração, para consumo próprio e, eventualmente, para venda do excesso produzido. A venda deste excesso, no entanto, é dificultada pelos elevados custos associados à sua própria comercialização (Souza e Azevedo, 2006).

Ainda segundo Souza e Azevedo (2006), apesar do bagaço de cana possuir outros possíveis destinos, como a produção de ração animal, obtenção de composto utilizado como adubo, produção de celulose, produção de aglomerados, a principal utilização do bagaço, nas usinas de fabricação de álcool, tem sido esta queima do bagaço nas caldeiras (processo de co-geração).

Neste contexto, o bagaço apresenta-se como um dos materiais lignocelulósicos com maior potencial para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial (PEREIRA, 2006).

2.2.1 Bagaço de cana e a co-geração

Segundo Coelho (1999), a co-geração constitui-se na geração simultânea de energia térmica e mecânica, a partir de um mesmo combustível (gás natural, resíduos de madeira, casca de arroz, bagaço de cana, palha, etc.). A energia mecânica obtida pode ser utilizada na forma de trabalho ou transformada em eletricidade, através de geradores. Já a energia térmica pode ser utilizada como fonte de calor em um processo industrial ou no setor comercial / serviços.

Por outro lado, devido às dificuldades de armazenamento e conservação do bagaço (material muito volumoso, gerado em quantidades significativas) as quais podem propiciar sua degradação, a energia elétrica obtida pela co-geração tende a apresentar uma grande desproporcionalidade de preços. Estes fatos contribuem para

uma certa inviabilidade de produção de energia para fins comerciais, sendo esta produção vantajosa, particularmente, para o consumo interno das próprias usinas.

Considerando que o teor de umidade do bagaço ao sair da moagem é, em média, de 50%, foram determinados o poder calorífico superior e inferior do bagaço para os diversos teores de umidade. O maior poder calorífico superior obtido (PCS, medido em kcal/kg) foi de 4552, com a umidade de 0%; enquanto o menor PCS foi de 2206 com umidade de 51% (ELETROBRAS, 1981).

2.2.2 Outras formas de utilização do bagaço

As perspectivas do uso do bagaço podem ser divididas em dois grupos:

- como matéria-prima industrial
- como insumo energético

Além dessas, outra utilização é a produção de ração animal através de ação enzimática em mistura de bagaço e vinhoto.

Como matéria prima industrial, pode ser utilizado na produção de papel e celulose, produção de furfural e álcool furfúrico, produção de etanol, carvão siderúrgico e conglomerado. Como insumo energético pode ser usado na geração de vapor ou substituindo o óleo combustível em processos de aquecimento industrial (ELETROBRAS, 1981).

Atualmente, estudos envolvendo a biodigestão anaeróbia do bagaço para a produção de biogás, estão sendo desenvolvidos, no intuito de otimizar este processo.

2.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Como forma de ser aperfeiçoado o aproveitamento energético do bagaço de cana, pode ser considerado o processo de biodigestão anaeróbia, que possibilita a produção de biogás a partir de biomassa em geral. A biodigestão anaeróbia é considerada uma tecnologia já estabelecida e de menor custo operacional (BRITO, 2011).

Segundo BRITO (2011), a biodigestão de matéria orgânica se constitui em um processo natural, de ocorrência espontânea, onde há a transformação de compostos

orgânicos complexos em substâncias mais simples, como metano, dióxido de carbono, água, dentre outros, através da ação combinada de diferentes microrganismos.

Neste processo, essa tecnologia apresenta resultados positivos para a produção de biogás, tendo percentuais de metano elevados onde, concentrações remanescentes de açúcar e outras substâncias orgânicas solúveis ainda presentes no bagaço podem ser melhor processadas.

Além disso, há ainda a possibilidade de decomposição de parte das hemiceluloses e celulose, de maior dificuldade de degradação. Dependendo da tecnologia de biodigestão empregada, as hemiceluloses podem apresentar um percentual de decomposição oscilando de moderado a bom, enquanto para a celulose este percentual pode variar de ruim a moderado (BRITO, 2011).

Desta forma, a estabilização anaeróbia da matéria orgânica possibilita a transformação de um material orgânico complexo em compostos como o biogás, que possui reconhecidas propriedades energéticas.

O biogás pode ser utilizado como combustível em substituição ao gás natural e/ou gás liquefeito de petróleo (GLP), bem como fonte de geração de energia elétrica através de geradores elétricos acoplados a motores de explosão adaptados ao consumo de gás (BRITO, 2011).

Ele possui vantagens concretas como combustível, mesmo se comparado a outras alternativas renováveis de energia. Pode ser produzido quando necessário e pode ser facilmente armazenado.

Embora o processo de digestão anaeróbia seja simplificado considerado como de duas fases, acidogênica e metanogênica, este pode ser subdividido em várias rotas metabólicas, com a participação de diversos grupos microbianos, cada um com um comportamento fisiológico diferente (CHERNICHARO, 1997).

O processo é composto pelas seguintes etapas:

- Hidrólise e acidogênese: as bactérias fermentativas destas etapas convertem, por hidrólise e fermentação, os compostos orgânicos complexos, carboidratos, proteínas e lipídios, em compostos mais simples, principalmente ácidos orgânicos, além de hidrogênio e dióxido de carbono.

- Acetogênese: os microrganismos presentes convertem compostos orgânicos intermediários em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. São chamados de microrganismos sintróficos acetogênicos.

- Metanogênese: nessa etapa, o acetato e o hidrogênio produzidos nas etapas anteriores são convertidos em metano e dióxido de carbono; conversão essa, realizada pelos microrganismos chamados arqueas metanogênicas. São estritamente anaeróbios.

Por fim, a digestão anaeróbia da biomassa requer um menor investimento de capital e custo por unidade de produção, em relação a outras energias renováveis, tais como hídrica, solar e eólica. Além disso, a energia renovável obtida a partir da biomassa está disponível nas áreas rurais, como um recurso doméstico, não estando sujeita a flutuações dos preços mundiais, ou às incertezas de abastecimento como de combustíveis importados e convencionais (BRITO, 2011; CHERNICHARO, 1997).

2.4 HIDRÓLISE

Uma vez que os microrganismos não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia é a hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros), em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) (ELETROBRAS, 1981), os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas hidrolíticas, sendo assim, os materiais dissolvidos facilmente assimilados pelos microrganismos (BRITO, 2011).

A hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado. São distintas as opções de hidrólise empregadas para o material em questão, podendo ser hidrólise térmica, ácida, alcalina ou enzimática. A hidrólise ácida necessita de um menor tempo de reação, bem como de menores gastos com produtos químicos e energia do que a hidrólise enzimática (LAMAISON, 2009).

No caso da hidrólise ácida, esta é uma técnica efetiva na solubilização do componente hemicelulósico da biomassa, provocando a desacetilação e despolimerização da fração hemicelulósica, tornando a celulose mais acessível à digestão (BRITO, 2011). Combinações entre concentração de ácido, temperatura e tempo de reação podem gerar grandes quantidades de açúcares provenientes dessa fração.

Segundo BORGES (2011), as hemiceluloses solúveis podem ser submetidas a reações hidrolíticas, com a conseqüente produção de monômeros, furfural, e outros

(voláteis). A lignina solubilizada também é rapidamente condensada e precipitada. A solubilização das hemiceluloses e precipitação de lignina são mais pronunciadas durante o pré-tratamento com ácido forte, em comparação ao ácido diluído. Compostos solúveis de lignina podem ter efeito inibidor no processo.

Durante o pré-tratamento ácido, os catalisadores liberam prótons que clivam as ligações heterocíclicas de éter entre os monômeros das cadeias macromoleculares da hemicelulose e, no caso de ácidos concentrados, da celulose (BORGES, 2011).

Entre os ácidos utilizados para este tipo de pré-tratamento, encontram-se: H_2SO_4 , HCl , HF , CH_3COOH e HNO_3 (SANTOS, 2012).

Além do tratamento da biomassa lignocelulósica empregando ácidos utiliza-se também à explosão a vapor, a qual consiste no aquecimento do material com vapor saturado em temperaturas elevadas. Posteriormente, tal processo é seguido de uma súbita descompressão do equipamento, resultando na fragmentação da biomassa.

Todavia, em consequência das altas temperaturas empregadas, os açúcares originados se degradam, provocando a formação de compostos que podem interferir, posteriormente, no processo de fermentação e hidrólise do material lignocelulósico, como a produção dos seguintes inibidores: ácido acético (formado pela hidrólise do grupo acetil presente na fração hemicelulósica), aldeídos, álcoois aromáticos, bem como compostos fenólicos (formados principalmente pela degradação parcial da lignina) e furaldeídos (formados pela degradação de pentoses e hexoses); estes que por sua vez podem dar origem a outros produtos, como os ácidos fórmico e levulínico (SANTOS, 2012).

Todos os tipos de hidrólises possuem suas vantagens e desvantagens, sendo ainda necessárias pesquisas adicionais visando sua otimização.

2.5 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos constituem-se da matéria-prima para a produção de vários produtos utilizados em diversos segmentos industriais, devido ao seu caráter renovável, abundante e de seu baixo custo.

Atualmente, os resíduos derivados de materiais lignocelulósicos mais promissores para serem empregados em bioprocessos são o bagaço de cana, palha de arroz, de milho e de trigo (SANTOS, 2012).

A maioria das células vegetais é formada por uma parede celular rígida composta basicamente de polissacarídeos (cerca de 70% da massa) com propriedades físico-químicas como plasticidade, elasticidade, resistência à tensão e decomposição por microrganismos (BNDES, 2008).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é formada por arranjos divididos em camadas com diferente composição química e orientação dos elementos estruturais. A celulose, a pectina e as glicoproteínas, formam a parede celular das células vegetais e contribuem em sua textura rígida. Quando analisada mais detalhadamente nota-se que a parede celular é formada por uma trama de fibrilas de celulose (SANTOS, 2012).

Cada uma das fibrilas que compõem a trama de celulose é formada pela agregação de centenas de microfibrilas, as quais são constituídas por pequenos números de feixes de moléculas de celulose (fibrilas elementares), sendo que cada molécula de celulose é formada por mais de mil resíduos de glicose, os quais se interligam por pontes de oxigênio (SANTOS, 2012).

Entre as fibrilas, microfibrilas e fibrilas elementares ocorrem outros componentes da parede celular, tais como a hemicelulose e a lignina.

A hemicelulose e celulose são estruturas duras e fibrosas, entremeadas por uma macromolécula composta por álcoois aromáticos, a lignina, que se encontra unida por ligações covalentes e de hidrogênio (BNDES, 2008).

Ainda há a presença dos monossacarídeos, que são os açúcares redutores. São assim denominados por apresentarem grupo carbonílico ou cetônico livre, capaz de ser oxidado na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas. Os oligo e polissacarídeos, que não possuem essa característica sem sofrerem hidrólise da ligação glicosídica, são denominados de açúcares não redutores (SILVA et al., 2003).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de pesquisa, levantamento e análise de dados sobre a eficiência da hidrólise ácida com ácido sulfúrico e clorídrico em diferentes concentrações no bagaço de cana-de-açúcar.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização inicial do bagaço de cana-de-açúcar,
- Quantificação da redução de fibras em detergente neutro (FDN)
- Quantificação da conversão em açúcares redutores,
- Determinação da hidrólise mais eficiente em relação à redução de FDN e conversão de açúcares redutores

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO SUBSTRATO

O material foi coletado em uma garapeira localizada no município de Marechal Cândido Rondon – PR, onde o mesmo pode ser visualizado na Figura 1.



FIGURA 1 – Bagaço da cana-de-açúcar.

Ao chegar ao laboratório o resíduo foi triturado em pedaços de aproximadamente 3 cm de diâmetro para facilitar a sua caracterização.

As análises e procedimentos foram conduzidos no Laboratório de Química Analítica e Análises Ambientais da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina, nos meses de junho e julho de 2013.

4.1.1 Parâmetros avaliados

Os parâmetros, metodologias e equipamentos da caracterização inicial do bagaço estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3 - Metodologias e equipamentos utilizados na determinação dos parâmetros analisados

PARÂMETRO	METODOLOGIA	EQUIPAMENTO
pH	Potenciometria	pHmetro mPA 210
Condutividade Elétrica	Condutimetria	Condutivímetro NT-CVM
Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	Gravimetria	Estufa Solab® SL 102 / Mufla GP Científica – Calibração NBR ISSO/IEC 17025 CAL 0183
Nitrogênio Amoniacal	Kjedhal	Destilador de Nitrogênio Tecnal modelo TE-0363®

Após as caracterizações, o bagaço foi armazenado a temperatura de -18°C, até o início das hidrólises e análises pertinentes.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para as hidrólises, foram utilizados dois tipos de ácidos fortes como catalisadores das reações, ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl). As concentrações utilizadas foram de 0,05M, 0,1M e 0,15M para o ácido sulfúrico e para o ácido clorídrico 0,05%, 0,1% e 0,2%.

Os ensaios das hidrólises ácidas seguiram um delineamento experimental fatorial, sendo as variáveis independentes Temperatura (T °C), tempo de hidrólise (tH) e concentração de ácido (CA). Foram realizados $2^n = 2^3 = 8$ tratamentos, sendo n o número de variáveis, cada qual em dois níveis codificados como +1 e -1; e um tratamento central repetido 4 vezes, onde os fatores estão todos em um nível médio, codificado como zero, totalizando 12 experimentos.

TABELA 4 – Delineamento experimental em -1, 0 e +1.

	Níveis	-1	0	+1
	Variáveis			
Hidrólise 1	Temperatura (°C)	80	100	120
	Tempo (min)	30	45	60
	H ₂ SO ₄	0,05M	0,1M	0,15M
	Níveis	-1	0	+1
	Variáveis			
Hidrólise 2	Temperatura (°C)	80	100	120
	Tempo (min)	30	45	60
	HCl	0,05%	0,1%	0,2%

Nas Tabelas 5 e 6 são mostrados os planejamentos dos ensaios codificados para as hidrólises ácidas.

TABELA 5 – Planejamento experimental do ensaio da hidrólise 1 (H₂SO₄)

ENSAIO	TEMPERATURA	TEMPO	CONCENTRAÇÃO
	(°C)	(minutos)	(M)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

TABELA 6 – Planejamento experimental do ensaio da hidrólise 2 (HCl).

ENSAIO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (minutos)	CONCENTRAÇÃO (M)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

4.2.1 Condução das hidrólises

Após a definição do planejamento experimental, iniciou-se os ensaios hidrolíticos, sendo feita uma relação entre a massa seca, em que a média foi de 2,0804 g. A quantidade de bagaço a ser hidrolisado, deveria ser em média de 48,072 g. Para facilitar a realização das análises optou-se pelo peso de 10 g, correspondendo a quantidade de massa seca equivalente a 0,435 g.

Para as hidrólises, os frascos utilizados foram de polietileno de 100 mL. Com o peso já definido, foi adicionado 50 mL de solução ácida. Após, os mesmos foram colocados em estufa ou autoclave dependendo da temperatura necessária.

Os ensaios nas temperaturas de 80°C e 100°C foram conduzidos em estufa com renovação e circulação de ar. Já os de 120°C, foram conduzidos em autoclave, cuja pressão era de 1 atmosfera (atm).

Ao fim de cada ensaio, o hidrolisado foi filtrado e recolhido em proveta de 50 mL e em seguida, armazenado em tubo de ensaio e mantido a -18°C até as análises de açúcares redutores. Na Figura 2 têm-se o material filtrado obtido.



FIGURA 2 – Material hidrolisado e filtrado.

Em seguida, o resíduo sólido foi levado para a estufa à 65°C para secagem e posterior análise de fibras. Na Figura 3 está ilustrado o resíduo sólido hidrolisado.



FIGURA 3 – Resíduo sólido hidrolisado.

4.2.2 Parâmetros quantificados

Nas análises de fibras, foi preparado o reagente FDN – Fibra Detergente Neutro (Figura 4), de acordo com protocolo do Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (1998), onde as amostras foram colocadas em pequenas bolsas de TNT. Em seguida, as bolsas foram colocadas nos frascos de polietileno com o reagente e esperou-se o tempo de 60 minutos. Logo após, as amostras foram lavadas com água fervente e acetona.

Para as análises de açúcares redutores foram preparadas as soluções SN-1 e SN-2 (Figura 5) de acordo com o protocolo Embrapa (2013), método de Somogy e Nelson. Foi adicionado 1 mL de cada amostra em tubo de ensaio junto com 2 mL de SN-1 e colocadas em banho-maria com água fervente por 6 minutos. Assim que retiradas do banho-maria, as amostras foram para banho de gelo por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 2 mL de SN-2 e deixadas em repouso por 5 minutos. Ao fim do repouso, as amostras foram passadas para um béquer com o acréscimo de 25 mL de água destilada e levadas ao espectrofotômetro em 540nm para leitura.



FIGURA 4 – Amostras com reagente FDN.

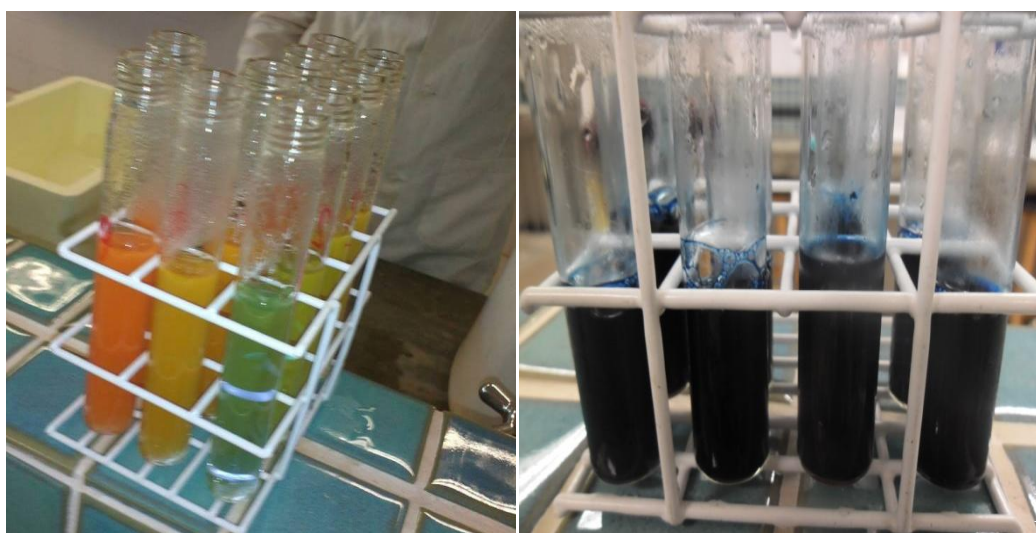


FIGURA 5 – Amostras para quantificação de açúcares redutores após a adição de SN-1 (A) e amostras para quantificação de açúcares redutores após adição de SN-2 (B).

4.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Após todos os procedimentos, foi avaliada a eficiência das hidrólises considerando-se a redução das fibras (FDN) e o aumento da concentração de açúcares redutores. Para determinação do melhor tratamento e a influência das variáveis aplicadas foi realizada uma análise estatística com 5% de probabilidade utilizando-se o software STATISTICA®, versão 7.0 (STATSOFT TM, USA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO SUBSTRATO

Para a caracterização inicial foram considerados os parâmetros de pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), nitrogênio amoniacal, FDN e açúcar redutor, sendo estes valores descritos na Tabela 7.

TABELA 7 – Caracterização inicial do bagaço de cana.

Parâmetro	Unidade de medida	Valor
pH	-	5,9
CE	$\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C	0,19
ST	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	104,01
STF	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2,55
STV	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	101,46
Nitrogênio Amoniacal	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	145,6
FDN	% FDN	84,81
Açúcar Redutor	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	936,91

De acordo com CARVALHO (2009), na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, o teor de FDN era de 63%, valor mais baixo do encontrado na caracterização inicial deste trabalho. Já segundo MOTA (2010), o bagaço teve em seu teor de FDN inicial o valor de 45,25%.

O que influencia nesta diferença são as condições dos procedimentos, tais como temperatura, tempo e umidade do bagaço. Qualquer alteração na condução dos experimentos influencia nos resultados.

5.2 HIDRÓLISE 1 (Ácido Sulfúrico)

Foram realizados 12 ensaios, nos quais foram coletadas separadamente amostras da parte líquida e da parte sólida do bagaço hidrolisado. Para o hidrolisado líquido foi realizado análise de açúcares redutores enquanto que para a parte sólida do bagaço realizou-se análise de FDN, os parâmetros idênticos aos empregados na caracterização. Os resultados podem ser observados na Tabela 8.

TABELA 8 – Valores para % FDN e eficiência de conversão dos açúcares redutores para a hidrólise com H_2SO_4

Ensaio	t(min)	T (°C)	[H_2SO_4] (mol/L)	FDN (%)	Eficiência Conversão Açúcares Redutores (%)
1	30	80	0,05	84,85	91,91
2	30	120	0,05	76,09	92,43
3	60	80	0,05	87,87	75,89
4	60	120	0,05	76,35	93,54
5	30	80	0,15	86,68	80,30
6	30	120	0,15	78,26	92,24
7	60	80	0,15	85,61	91,89
8	60	120	0,15	81,68	91,95
9	45	100	0,10	87,45	92,03
10	45	100	0,10	89,47	91,79
11	45	100	0,10	81,17	91,51
12	45	100	0,10	85,07	91,74

A hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar com ácido sulfúrico apresentou valores elevados de fibras mesmo após o processo hidrolítico, um valor médio para FDN de 83,38% e desvio padrão de $\pm 4,59\%$. O melhor resultado, menor porcentagem de fibras, foi observado no ensaio de número 2, em que utilizou-se tempo de 30 minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido sulfúrico de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. O ensaio que apresentou o maior teor de FDN após a hidrólise foi o ensaio de número 10,

uma das réplicas do ponto central, em que utilizou-se tempo de 45 minutos, temperatura de 100° e concentração de ácido de 0,10 mol.L⁻¹, sendo o valor de FDN igual a 89,47%.

No diagrama de Pareto apresentado na Figura 6 pode-se perceber a influência das variáveis no processo de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar para a variável dependente FDN.

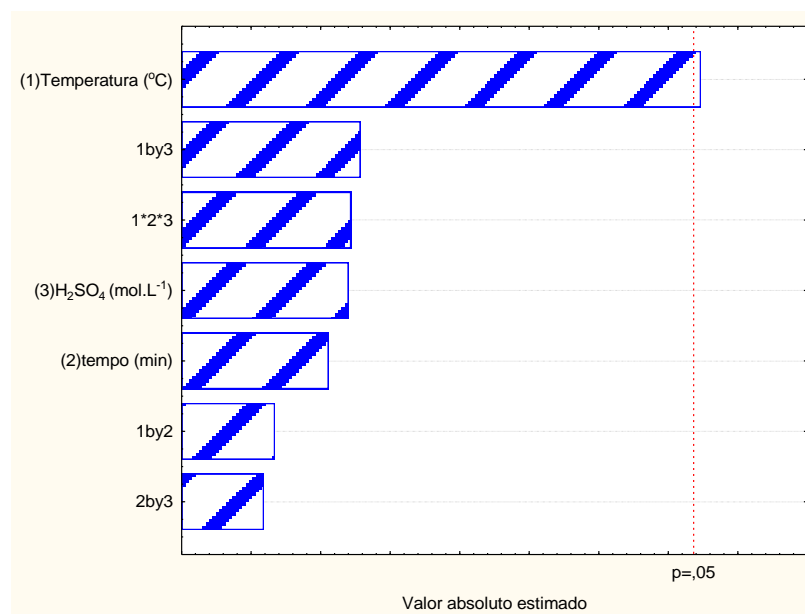


FIGURA 6 – Diagrama de Pareto para a variável FDN na hidrólise com H₂SO₄.

Observando a Figura 6 pode-se perceber que apenas a temperatura apresenta um efeito significativo no processo da hidrólise, sendo as demais variáveis não significativas. Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas as superfícies de resposta com as relações da temperatura e as demais variáveis independentes, tempo e concentração de ácido sulfúrico, para a redução das fibras.

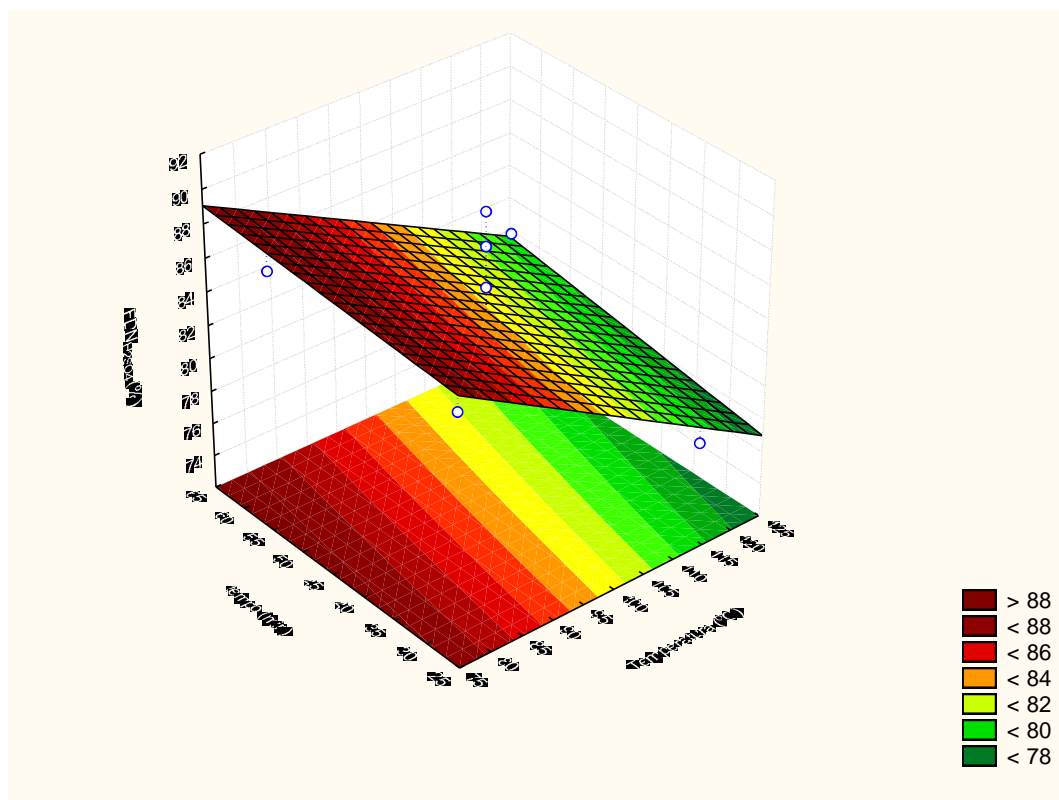


FIGURA 7 - Superfície de resposta da influência da temperatura na % FDN para tempo x temperatura.

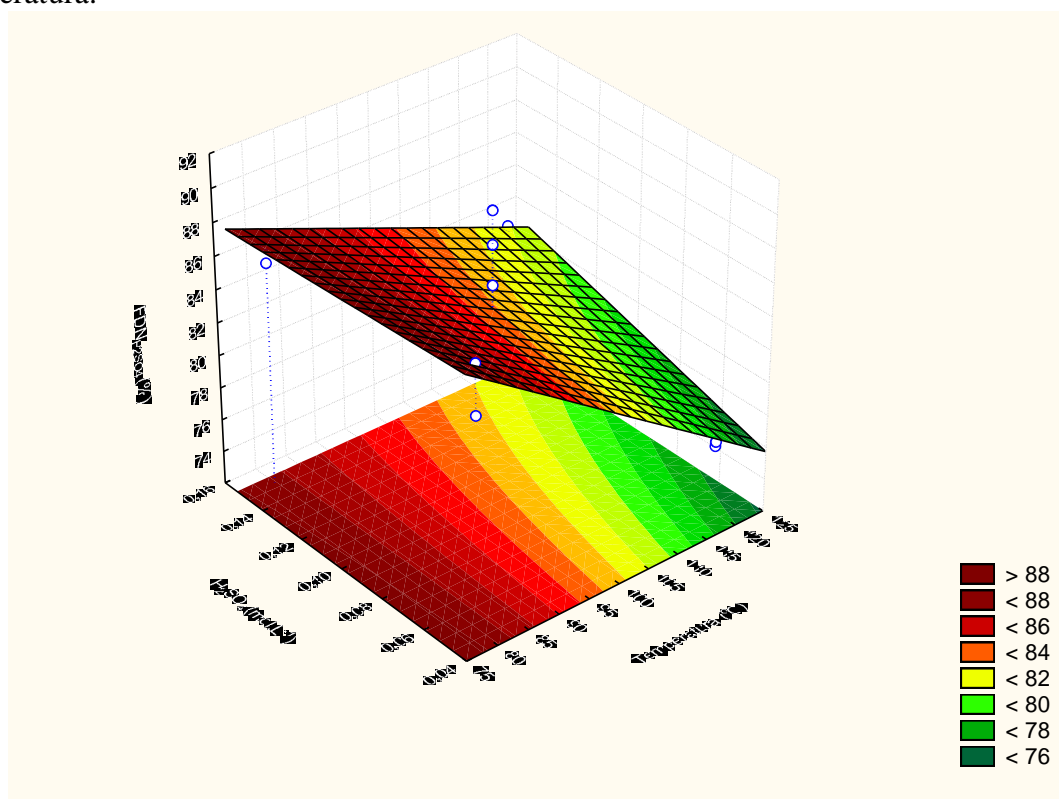


FIGURA 8 - Superfície de resposta da influência da temperatura na % FDN para concentração x temperatura.

De acordo com as Figuras 7 e 8, da relação das variáveis independentes, observa-se que tanto para a relação da temperatura com o tempo, quanto para a relação da temperatura com a concentração de ácido sulfúrico que o aumento da temperatura proporcionou uma redução na porcentagem de FDN, em qualquer tempo e com qualquer concentração.

Comparando-se a temperatura com a concentração do ácido, na literatura, encontram-se as menores temperaturas sendo eficientes na conversão de FDN, na menor temperatura, de 180°C (a maior foi de 230°C), reduzindo significativamente, sendo em cerca de 40% de conversão em açúcares redutores, embora o tempo tenha sido maior, 100 minutos (GURGEL, 2010).

Assim como também PIRES (2006), teve como resultados em seu trabalho a redução de cerca de 10% de FDN para o bagaço tratado com hidróxido de sódio.

5.2.1 Conversão de Açúcares

A hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar com ácido sulfúrico apresentou valores elevados de conversão de açúcares redutores, apresentando um valor médio 89,77% e desvio padrão de $\pm 5,56\%$. O melhor resultado, foi observado no ensaio de número 4, em que utilizou-se tempo de 60 minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido sulfúrico de 0,05 mol.L⁻¹. O ensaio que apresentou a menor conversão de açúcares redutores após a hidrólise foi o ensaio de número 3, em que utilizou-se o mesmo tempo e a mesma concentração de ácido, entretanto com menor temperatura (80°C), sendo o valor obtido para conversão de açúcares de 75,89%.

Na Figura 9 tem-se o diagrama de Pareto para a variável conversão de açúcares na hidrólise com H₂SO₄.

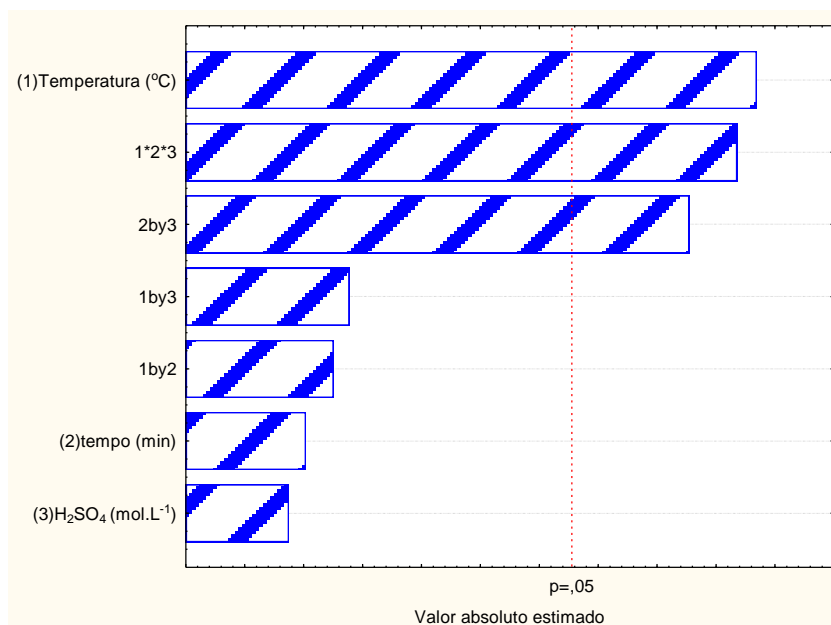


FIGURA 9 – Diagrama de Pareto para a variável conversão de açúcares na hidrólise com H₂SO₄

Conforme Figura 9, é visto que a temperatura é a variável mais significativa para o processo, seguida da combinação das três variáveis, temperatura, tempo e concentração do ácido, assim como também tempo e concentração.

Encontra-se na literatura, apenas o aumento na concentração de açúcares redutores, de aproximadamente 8000 mg.L⁻¹ onde a variável temperatura é a mais eficiente nos resultados, sendo a temperatura mínima de 180°C e máxima de 230°C, sem relação com a concentração do ácido (GURGEL, 2010).

A seguir, na Figura 10 é possível observar a porcentagem de conversão de FDN em açúcares redutores em relação ao tempo e temperatura e na Figura 12 está resumido apenas em tempo e temperatura, onde pode-se observar com melhor clareza o mesmo parâmetro anterior.

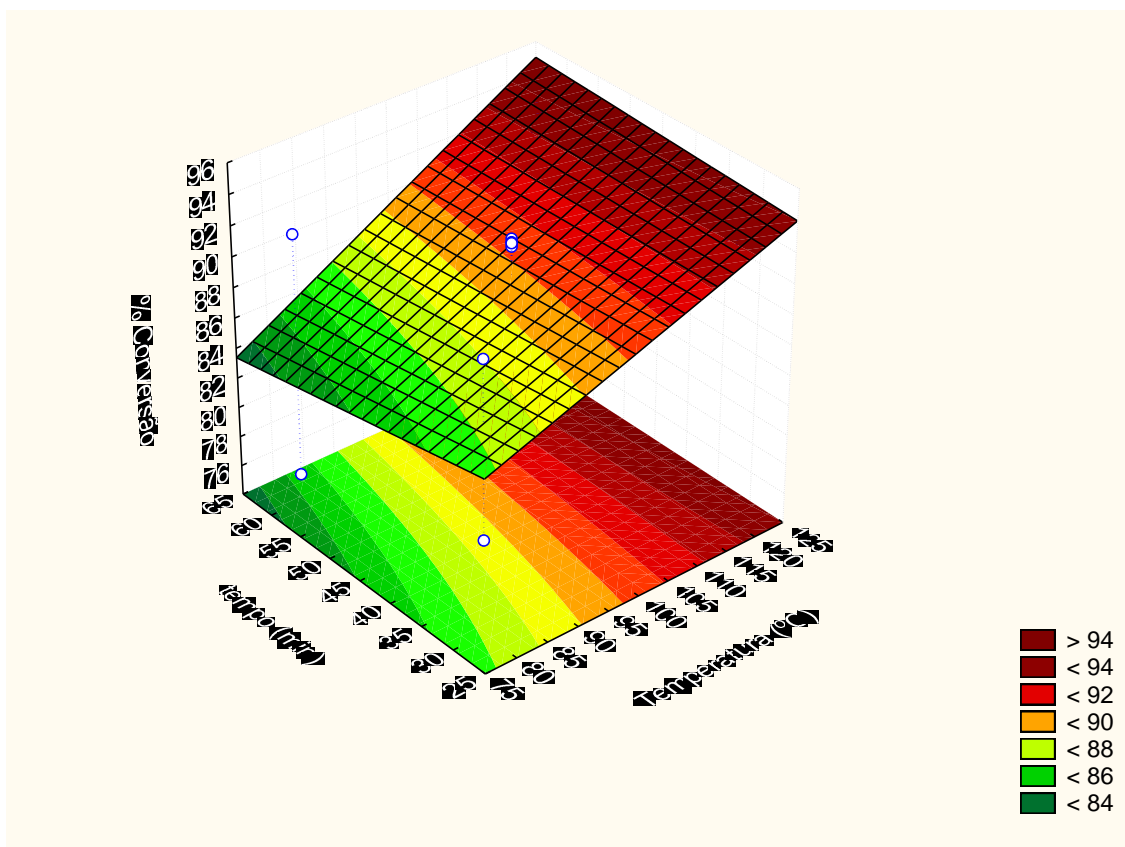


FIGURA 10 – Superfície de resposta em relação à porcentagem de conversão de FDN em açúcares em relação ao tempo e temperatura.

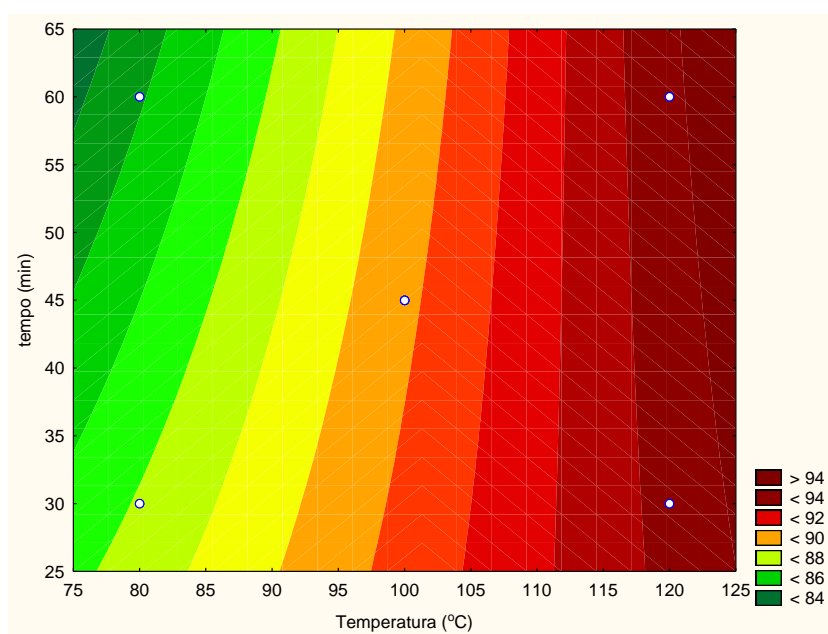


FIGURA 11 – Curva de nível da porcentagem de conversão em relação ao tempo e temperatura.

É possível observar nas Figuras 10 e 11 que a melhor taxa de conversão de fibras em açúcares redutores ocorreu na maior temperatura em qualquer tempo. A pior taxa de conversão foi no maior tempo e menor temperatura.

De acordo com GURGEL (2010), as maiores taxas de conversão em açúcares foram totalmente dependentes do tempo e temperatura, onde nos maiores tempos e maiores temperaturas houve a maior conversão em açúcares.

A seguir, pode-se visualizar a superfície de resposta e curva de nível da conversão em relação da temperatura com concentração do ácido, nas Figuras 12 e 13.

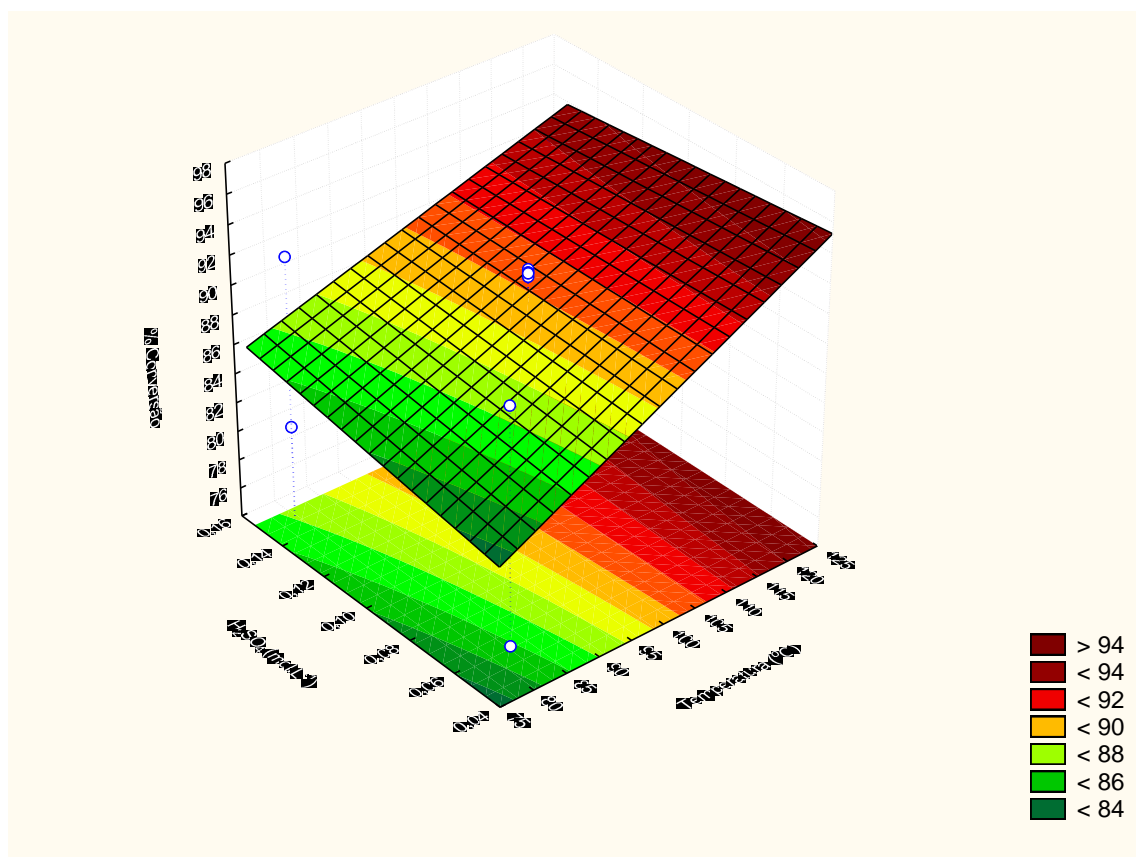


FIGURA 12 – Superfície de resposta da conversão em relação da temperatura com concentração do ácido.

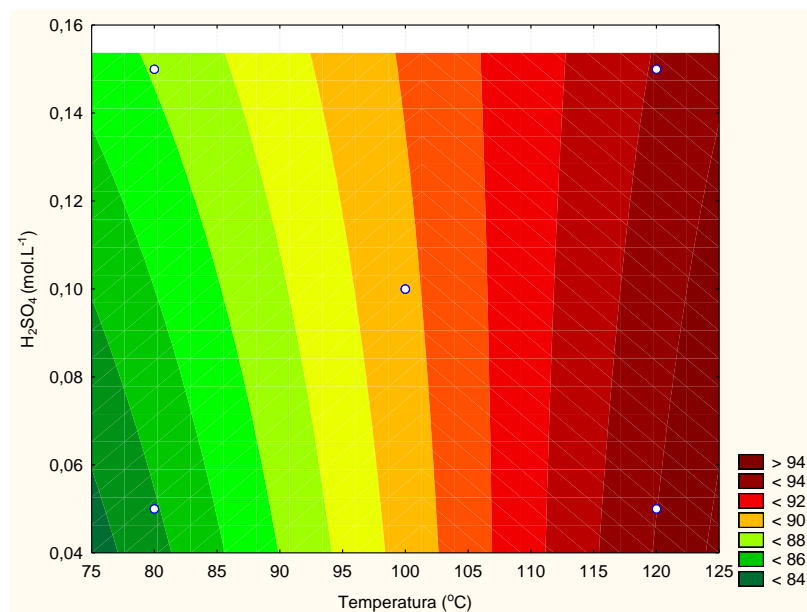


FIGURA 13 – Curva de nível da conversão em relação da temperatura com concentração do ácido.

Nas Figuras 12 e 13 é possível observar que as melhores conversões ocorreram na maior temperatura e menor concentração do ácido sulfúrico, sendo as conversões mais baixas na menor concentração e menor temperatura.

Segundo GURGEL (2010), a reação é completamente dependente da temperatura, uma vez que obteve como resultados taxas de conversão de até 20%, sendo o mínimo de 1500 mg.L⁻¹ e o máximo de 20000 mg.L⁻¹.

5.3 HIDRÓLISE 2 (Ácido Clorídrico)

Foram realizados 12 ensaios, nos quais foram coletadas separadamente amostras da parte líquida e da parte sólida do bagaço hidrolisado. Para o hidrolisado líquido foi realizada a análise de açúcares redutores enquanto que para a parte sólida do bagaço realizou-se análise de FDN, os parâmetros idênticos aos empregados na caracterização. Os resultados podem ser observados na Tabela 9.

TABELA 9 – Valores para % FDN e eficiência de conversão dos açúcares redutores para hidrólise com HCl.

Ensaio	t(min)	T (°C)	[HCl] (%)	FDN (%)	Eficiência Conversão Açúcares Redutores (%)
1	30	80	0,05	79,84	89,74
2	30	120	0,05	72,35	92,84
3	60	80	0,05	75,75	90,59
4	60	120	0,05	81,00	94,14
5	30	80	0,20	86,79	93,03
6	30	120	0,20	70,74	92,77
7	60	80	0,20	72,81	92,03
8	60	120	0,20	70,80	92,56
9	45	100	0,10	82,71	91,44
10	45	100	0,10	83,89	92,65
11	45	100	0,10	79,37	92,80
12	45	100	0,10	82,98	91,98

A hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar com ácido clorídrico apresentou valores razoáveis de fibras mesmo após o processo hidrolítico, um valor médio para FDN de 78,25% e desvio padrão de $\pm 5,33\%$. O melhor resultado, menor porcentagem de fibras, foi observado no ensaio número 6, em que utilizou-se tempo de 30 minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido clorídrico de 0,20%, com porcentagem de FDN igual a 70,74. O ensaio que apresentou o maior teor de FDN após a hidrólise foi o ensaio de número 5, em que utilizou-se o tempo de 30 minutos, temperatura de 80° e concentração do ácido de 0,20%, sendo o valor de FDN igual a 86,79%.

No diagrama de Pareto apresentado na Figura 14 pode-se perceber a influência das variáveis no processo de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar para a variável dependente FDN.

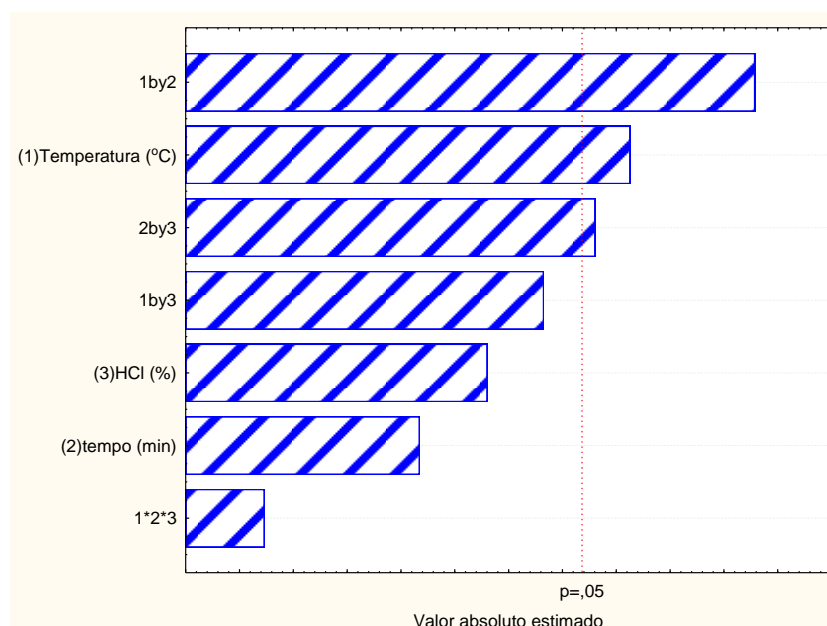


FIGURA 14 – Diagrama de Pareto para a variável FDN na hidrólise com HCl.

Como pode-se observar na Figura 14, a combinação das variáveis temperatura e tempo de hidrólise demonstraram-se como sendo as mais significativas para o processo, seguidas das variáveis tempo e concentração do ácido.

Segundo GURGEL (2010), vários são os trabalhos na literatura onde HCl foi usado como catalisador em hidrólises, porém em concentrações superiores, que são de 30% até 70%.

Nas Figuras 15 e 16, pode-se observar a superfície de resposta e curva de nível para a interação tempo e temperatura da hidrólise.

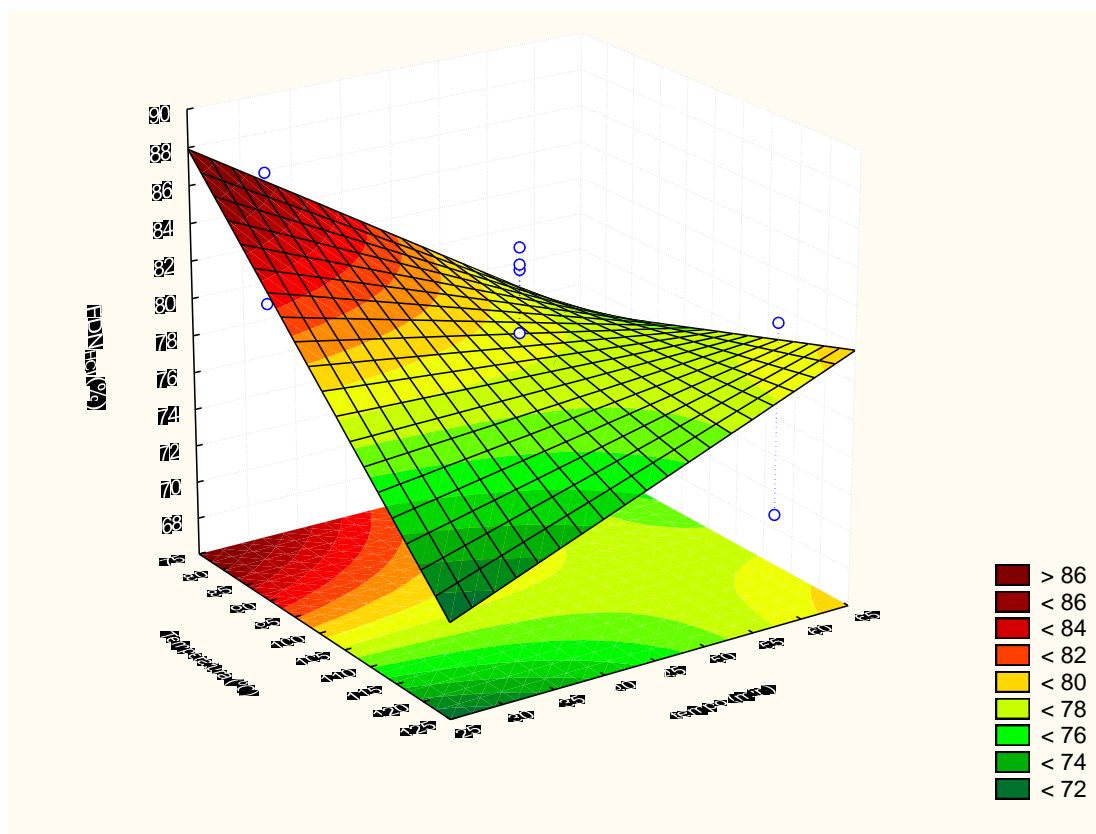


FIGURA 15 - Superfície de resposta para a interação tempo e temperatura.

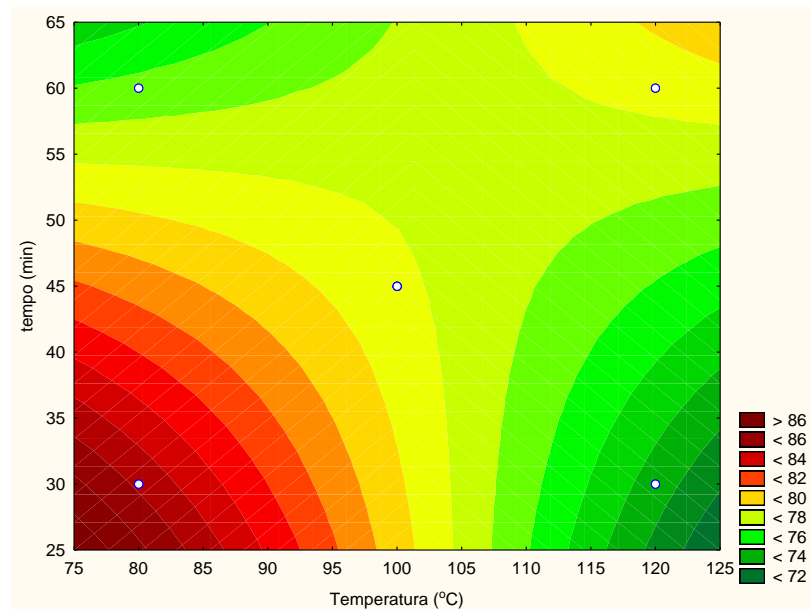


FIGURA 16 – Curva de nível para a interação tempo e temperatura.

Os melhores resultados para a interação do tempo com a temperatura podem ser observados nas Figuras 15 e 16, nos menores tempos e nas maiores temperaturas; ou nas menores temperaturas combinadas com os maiores tempos observou-se os menores

valores de %FDN. Nas Figuras 17 e 18, é possível observar os menores valores de FDN no maior tempo e maior concentração do ácido.

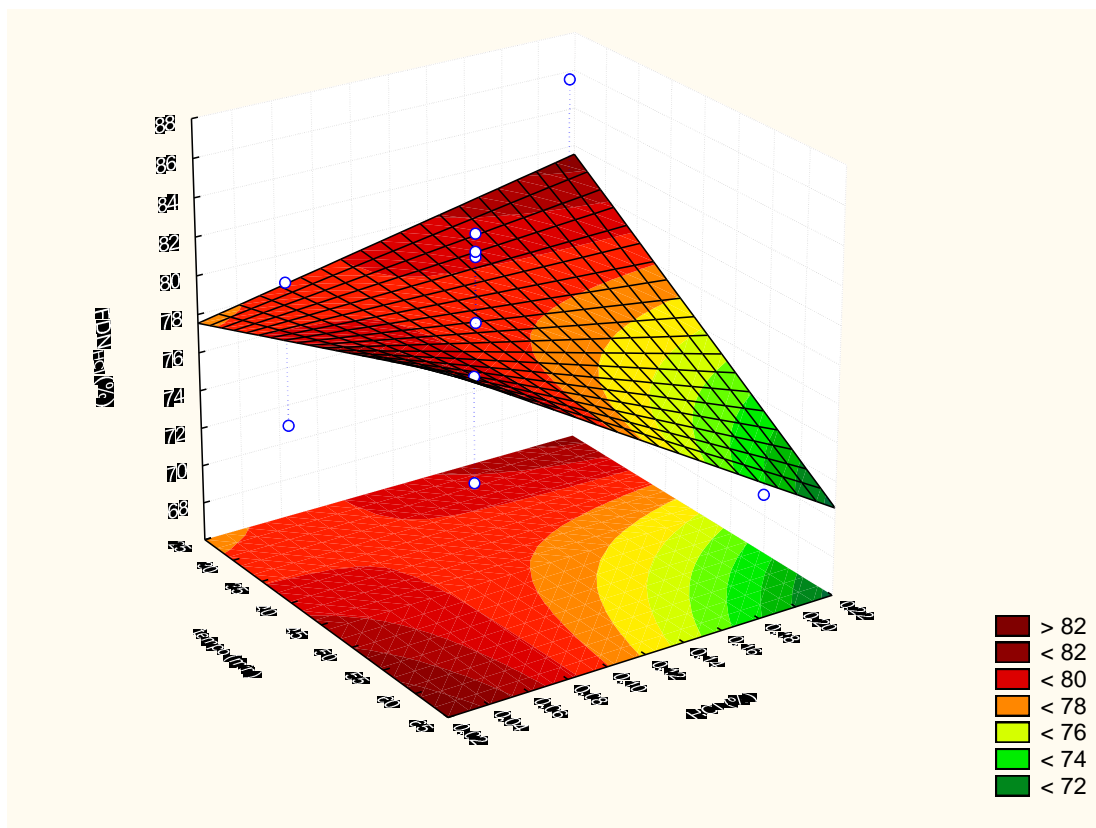


FIGURA 17 - Superfície de resposta para a interação tempo e concentração de ácido clorídrico.

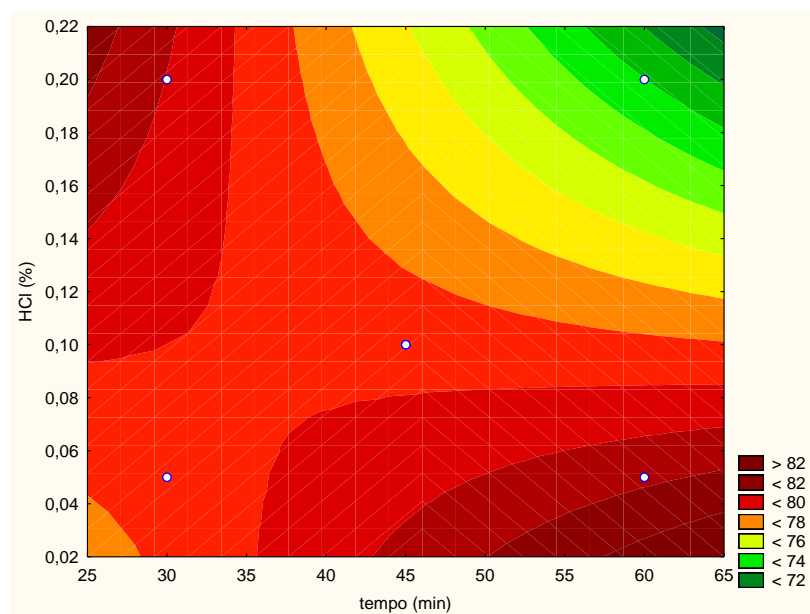


FIGURA 18 - Curva de nível para a interação tempo e concentração de ácido clorídrico.

Na literatura, encontra-se o tempo como sendo o fator menos significativo em relação à concentração do ácido (GURGEL, 2010).

5.3.1 Conversão de Açúcares

A hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar com ácido clorídrico apresentou valores elevados de conversão de açúcares redutores, apresentando um valor médio de 92,21% e desvio padrão de $\pm 1,12\%$. O melhor resultado foi observado no ensaio de número 4, em que utilizou-se tempo de 60 minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido clorídrico de 0,05%. O ensaio que apresentou menor conversão de açúcares redutores após a hidrólise foi o de número 1, em que utilizou-se tempo de 30 minutos, temperatura de 80°C e concentração do ácido de 0,05%, sendo o valor obtido para conversão de açúcares de 89,74%.

No diagrama de Pareto (Figura 19), é possível observar a influência das variáveis no processo de conversão de açúcares redutores.

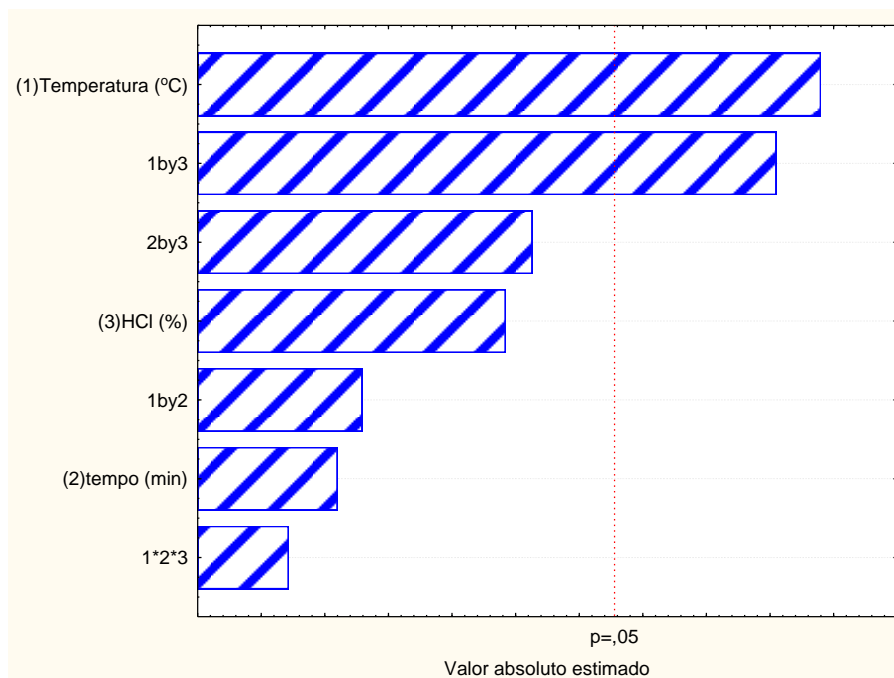


FIGURA 19 – Diagrama de Pareto para a conversão em açúcares redutores da hidrólise com HCl.

De acordo com a Figura 19, têm-se a temperatura como sendo a variável mais importante na conversão de FDN em açúcares redutores, seguida da combinação das

variáveis temperatura e concentração do ácido. O tempo não foi significativo neste processo.

Na literatura, encontram-se resultados semelhantes, sendo a temperatura a variável que mais influenciou na conversão de açúcares, uma vez que, o tempo e concentração foram menos significativos (GURGEL, 2010).

Nas Figuras 20 e 21 observa-se a superfície de resposta e curva de nível para a interação entre as variáveis temperatura e concentração de ácido clorídrico.

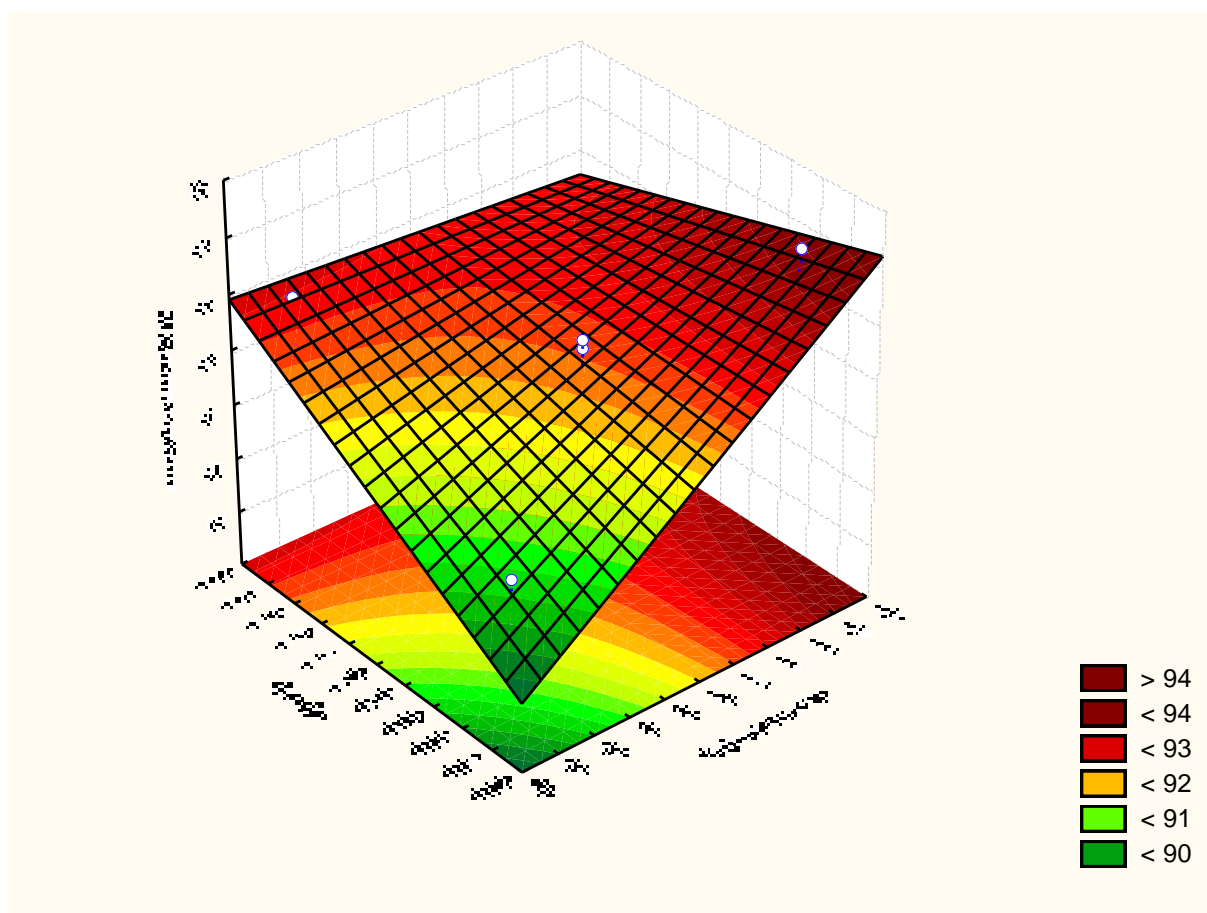


FIGURA 20 - Superfície de resposta para a interação entre as variáveis temperatura e concentração de ácido.

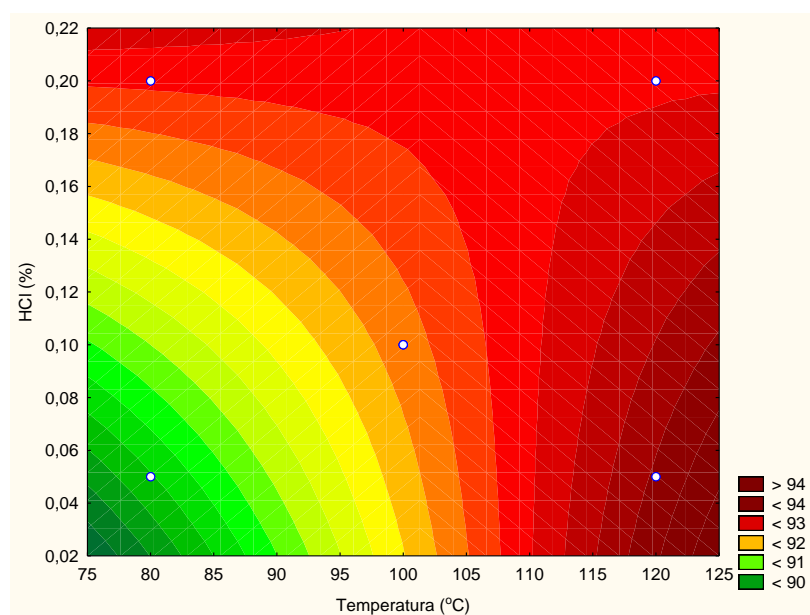


FIGURA 21 – Curva de nível para a interação entre as variáveis temperatura e concentração de ácido.

Observando as Figuras 21 e 22 pode-se perceber que o maior incremento na conversão de açúcares redutores foi alcançado nas maiores temperaturas e menores concentrações de ácido clorídrico indicando que a temperatura apresenta um efeito positivo para o processo enquanto as concentrações de ácido tem um comportamento inverso.

Segundo GURGEL (2010), como resultado da hidrólise com HCl, a temperatura foi a variável significativa na conversão de açúcares, uma vez que a concentração do ácido não influenciou.

6. CONCLUSÃO

Na caracterização inicial do bagaço de cana-de-açúcar, foram encontrados os valores de 84,81% de FDN e 936,91 mg.L⁻¹ de açúcar redutor.

Na hidrólise 1 (com ácido sulfúrico), os valores de FDN foram altos, tendo a média de 83,38%. O melhor resultado com a menor porcentagem de fibras foi o ensaio número 2, que teve a maior temperatura, menor tempo e menor concentração de ácido, com 76,09% de FDN e o resultado que apresentou maior porcentagem foi o ensaio de número 10, uma das replicatas do ponto central, com 89,47% de FDN.

A conversão de açúcares redutores para a hidrólise 1 foi elevada, com valor médio de 89,77%.

Já na hidrólise 2 (com ácido clorídrico), o valor médio de redução de FDN foi de 78,25%, obtendo como melhor resultado o ensaio hidrolítico de número 6, na maior temperatura, menor tempo e maior concentração de ácido, com 70,74% de FDN. O resultado de maior valor de FDN foi o de número 5, tendo o menor tempo, menor temperatura e maior concentração de ácido, com 86,79%.

Já para os açúcares redutores, o valor médio de conversão foi de 92,21%, um valor alto.

Das variáveis empregadas nos processos hidrolíticos, a variável mais eficiente e significativa foi a temperatura, sendo ela sozinha, em combinação com o tempo ou mesmo com a concentração do ácido.

Em comparação das hidrólises 1 e 2, a que teve os melhores resultados, sendo a mais eficiente, foi a hidrólise 2, alcançando os menores teores de fibras e maiores valores de eficiência de conversão em açúcares redutores.

Com os resultados obtidos, pode-se visar o aperfeiçoamento e otimização das hidrólises para a produção de biogás para trabalhos futuros, tendo em vista que esta área pode ser promissora no que diz respeito ao melhor aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2006 Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 02/07/2013.

BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M. Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes. In: Dezotti, M. (Coord.) **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.

BNDES; CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008. 316p.

BORGES, E. R. **Desenvolvimento de um processo biotecnológico para produção de ácido succínico por *Actinobacillus succinogenes***. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

BRITO, F.L.S. **Biodigestão Anaeróbia Em Duplo Estágio Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Para Obtenção De Biogás**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal De Minas Gerais, Programa De Pós-Graduação Em Saneamento, Meio Ambiente E Recursos Hídricos, 2011.

CARDOSO, Maria das Graças (editado por). **Produção de Aguardente de Cana**. 2ª Edição, Editora UFLA – Universidade Federal de Lavras, 2006. 445 pg.

CARVALHO, G.G.P.; CAVALI, J.; FERNANDES, F.E.P. et al. **Composição química e digestibilidade da matéria seca do bagaço de cana-de-açúcar tratado com óxido de cálcio**. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v.61, n.6, p. 1346-1352, 2009.

CENBIO, Centro de Referência em Biomassa (2011) Disponível em:<<http://cenbio.iee.usp.br>>. Acessado em: 08/07/2013.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Reatores anaeróbios**. 2. Ed. Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 246p.

COELHO, S.T., **Mecanismo para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa: um modelo para o Estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. Tese (Doutorado) – Programa Interunidades de Pós-graduação em Energia, Universidade de São Paulo.

ELETROBRAS. **Aproveitamento Energético dos Resíduos da Agroindústria da Cana-de-açúcar**. Comissão Interministerial, Portaria nº.1454. 1981.

FILHO, L.C.G. **Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização**. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – Univille, 2011.

GURGEL, L.V.A. **Hidrólise Ácida do Bagaço de Cana-de-Açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol.** Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de São Paulo, 2010.

IEA, *Internacional Energy Agency* (2008). Disponível em: <<http://www.geografiaparatodos.com.br>>. Acessado em: 09/07/2013.

IEL/SEBRAE. **O novo ciclo da cana: estudo sobre a competitividade do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar e prospecção de novos empreendimentos.** Brasília: Instituto Euvaldo Lodi/Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2005.

LAMAISON, F. C.; **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo,** Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LEMOES, J. L. S. **Estudo da produção de xilanases por *Aspergillus awamori* em bagaço de cana.** Dissertação de Tese de Doutorado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

LIMA, A. O. S. & RODRIGUES, A. L. **Sacarificação de resíduos celulósicos com bactérias recombinantes como estratégia para redução do efeito estufa.** *Revista de ciências ambientais*, v. 1, n. 2, p. 5-18, 2007.

MOTA, D.A.; OLIVEIRA, M.D.S.; DOMINGUES, MANZI, G.M. et al. **Hidrólise da cana-de-açúcar com cal virgem ou cal hidratada.** *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.39, n.6, p.1186-1190, 2010.

PAOLIELLO, José Maria Morandini. **Aspectos Ambientais e Potencial Energético no Aproveitamento de Resíduos da Indústria Sucroalcooleira.** 2006. 200 p. Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

PEREIRA, R. E. **Avaliação do Potencial Nacional de Geração de Resíduos Agrícolas para Produção de Etanol.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

PIRES, A.J.V.; REIS, R.A.; CARVALHO, G.G.P. et al. **Bagaço de cana-de-açúcar tratado com hidróxido de sódio.** *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.35, n.3, p.953-957, 2006.

RAMOS, L. P. **The chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials.** *Química Nova*, v. 26, p. 863-871, 2003.

SANTOS, D.S. **Produção De Etanol De Segunda Geração Por *Zymomonas Mobilis* Naturalmente Ocorrente E Recombinante, Empregando Biomassa Lignocelulósica.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós- Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2012.

SILVA, A.; GOMES, W.; ALSINA, O. **Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos.** Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba e Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, Brasil, 2007.

SOUZA, Z.J.; AZEVEDO, P.F. **Geração de energia elétrica excedente no setor sucroalcooleiro: um estudo a partir das usinas paulistas.** Rio de Janeiro, v. 44, n. 02, p. 179-199, 2006.